

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 日
Date of Application:

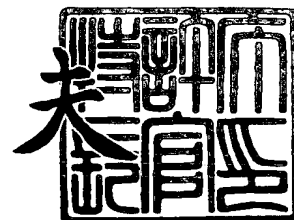
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 9 2 2 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 8 9 2 2 6]

出 願 人 新日本石油株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 9 1 1 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 11-0440

【提出日】 平成14年10月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 19/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社
内

【氏名】 松本 卓也

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社
内

【氏名】 真崎 仁詩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社
内

【氏名】 中村 徹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社
内

【氏名】 小林 正明

【特許出願人】

【識別番号】 000004444

【氏名又は名称】 新日本石油株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103285

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 順之

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 073406**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

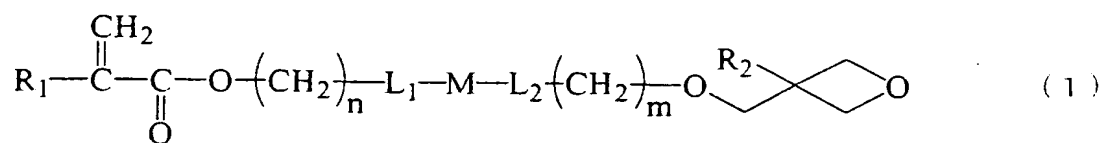
【書類名】 明細書

【発明の名称】 オキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物および当該化合物から誘導されるオキセタニル基を有する側鎖型液晶性高分子物質ならびに当該側鎖型液晶性高分子物質を含む高分子液晶組成物

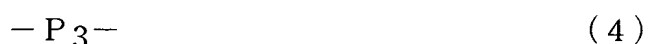
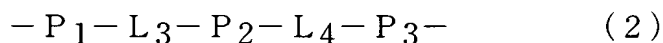
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式（１）で表されるオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物。

【化 1】

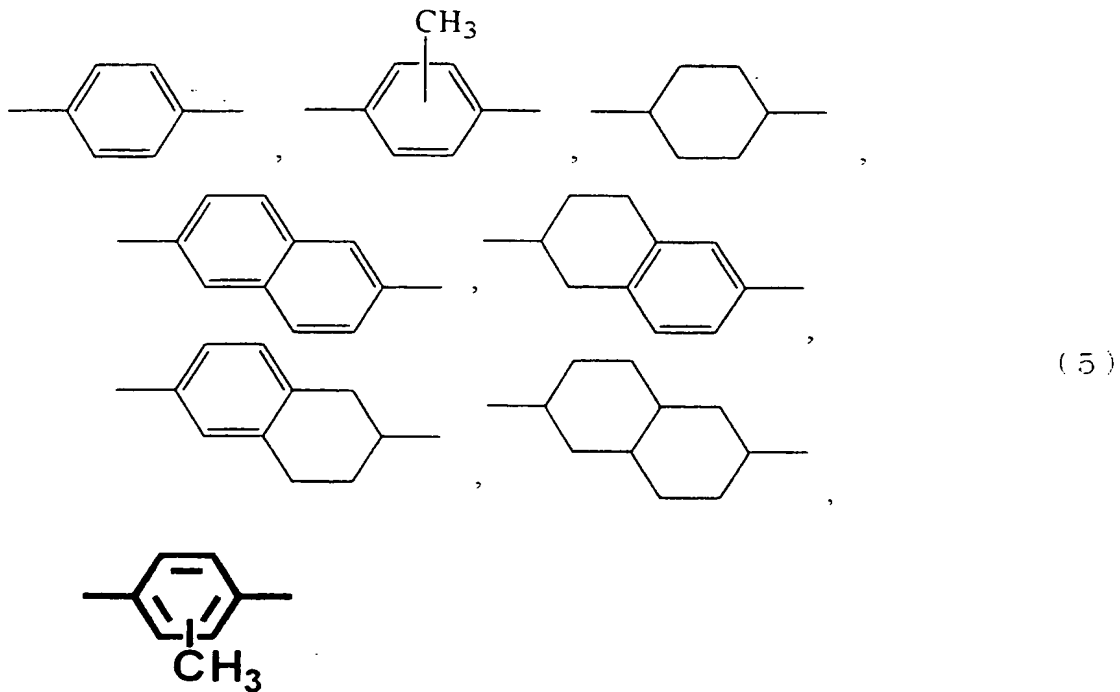


（式（１）中、 R_1 は水素またはメチル基を表し、 R_2 は水素、メチル基またはエチル基を表し、 L_1 および L_2 はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、または $-\text{CO}-\text{O}-$ のいずれかを表し、 M は式（２）、式（３）または式（４）を表し、 n および m はそれぞれ 0 ～ 10 の整数を示す。

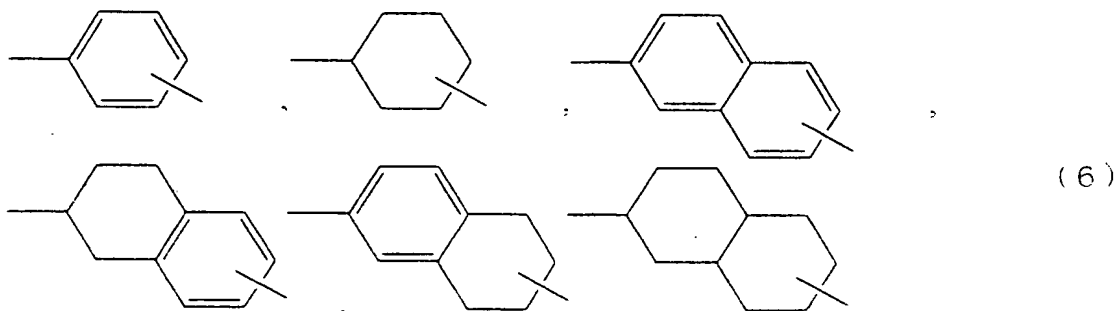


式（２）、式（３）および式（４）中、 P_1 および P_2 はそれぞれ個別に式（５）から選ばれる基を表し、 P_3 は式（６）から選ばれる基を表し、

【化 2】



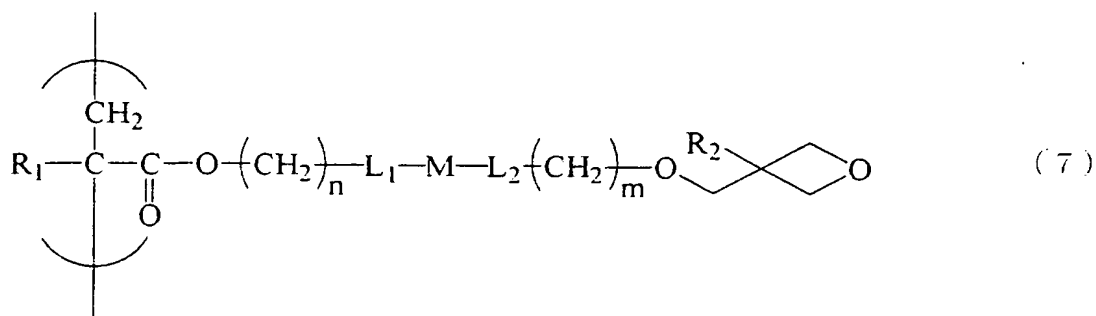
【化 3】



L₃およびL₄はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ または $-\text{CO}-\text{O}-$ を表す。）

【請求項 2】 前記式 (1) で表されるオキセタニル基を有する (メタ) アクリル化合物から誘導される式 (7) で表されるユニットを含む側鎖型液晶性高分子物質。

【化 4】



(式(7)中、 R_1 、 R_2 、 L_1 、 L_2 、 M 、 n および m は式(1)と同じである。

)

【請求項3】 前記式（7）で示されるユニットを5～100モル%含むことを特徴とする側鎖型液晶性高分子物質。

【請求項4】 重量平均分子量が2,000～100,000であることを特徴とする請求項2又は3記載の側鎖型液晶性高分子物質。

【請求項5】 請求項2～4のいずれかの項に記載の側鎖型液晶性高分子物質を少なくとも10質量%以上含有することを特徴とする高分子液晶組成物。

【請求項6】 光カチオン発生剤および／または熱カチオン発生剤を含むことを特徴とする請求項5記載の高分子液晶組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な重合可能なオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物に関し、さらには当該化合物から誘導される新規な側鎖型液晶性高分子物質に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、液晶材料を光学用途に適用するための研究開発が活発に行われており、液晶材料を配向してフィルム化した液晶フィルムは、液晶ディスプレイの色補償用途や視野角拡大用途などに実用化されている。

液晶材料をフィルムする方法としては種々の方法が知られている。例えば、配向能を有する基板上に液晶性高分子物質の薄膜を形成せしめた後、ガラス転移点 T_g 以上の温度に加熱して液晶を配向させた後、急冷することで液晶配向を固定化し、液晶フィルムを作成する方法（例えば、特許文献1参照。）が挙げられる。この方法は、主鎖型、側鎖型双方の液晶高分子物質に適用することができものの、 T_g の高い主鎖型液晶性高分子物質では、液晶を配向させる温度が高くなるため、プロセス負荷が大きくなることや配向能を持つ基板が限られるなどの問題がある。また、 T_g の低い側鎖型液晶性高分子物質では、作成後の液晶フィルムの耐熱性に問題があり、 T_g 近くの温度になることで、液晶配向が乱れてしまうという欠点がある。

【0003】

別の方法として、反応性基を有する液晶性低分子物質を配向基板を備えた液晶セルに封入した後、液晶発現温度に加熱して液晶配向させ、次いでこれを光や熱などの外部刺激によって液晶配向を重合固定化して液晶フィルムを作成する方法（例えば、特許文献2参照。）が挙げられる。この方法では、配向させる液晶が低分子物質であるが故に、流動性や複屈折などの物性の温度依存性が大きいいため作成後の液晶フィルムのパラメータの制御が難しく、また重合後の液晶も側鎖型液晶性高分子物質と類似の構造となるため、 T_g が充分上昇せず、液晶フィルムの耐熱性に問題があることが多い。

【0004】

また、液晶配向を外部刺激によって重合固定化する方法として、液晶性高分子物質と反応性低分子物質の混合物を液晶配向させた後、外部刺激を与えて、反応硬化させる方法（例えば、特許文献3参照。）が報告されているが、反応性低分子物質と液晶性高分子物質との反応は充分には進まないため、依然 T_g が充分な程度に上昇せず、液晶フィルムの耐熱性に問題のあることが多い。

【0005】

その点、側鎖型などの T_g が比較的低い液晶性高分子物質に直接反応性基を導入し、その反応性基を液晶配向後、光や熱などの外部刺激によって反応架橋させることで、 T_g を上昇させる方法（例えば、特許文献4参照。）が最も優れてい

と言える。しかし、この方法では、反応性基を有する側鎖型液晶性高分子物質の合成が困難であるという問題がある。例えば、高分子構造を先に構築しておいて反応性基を導入する場合には、反応性基の導入量が不十分になり易い。一方、反応性基を2つ持つモノマーの片方の反応性基を重合して、反応性基を有する側鎖型液晶性高分子物質を合成する方法では、残す方の反応性基の反応性を最初に反応させる方の反応性基より低くしておく必要があり、液晶配向後の反応性基の反応が不十分になり易いという問題がある。

【0006】**【特許文献1】**

特開平3-9321号公報

【特許文献2】

特開平8-21915号公報

【特許文献3】

特開平10-120640号公報

【特許文献4】

特開2000-319527号公報

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、液晶配向構造の固定化の際の反応性に優れた反応性基を有する側鎖型液晶性高分子物質の原料に適した新規化合物を提供し、また当該化合物から誘導される側鎖型液晶性高分子物質を提供するものである。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

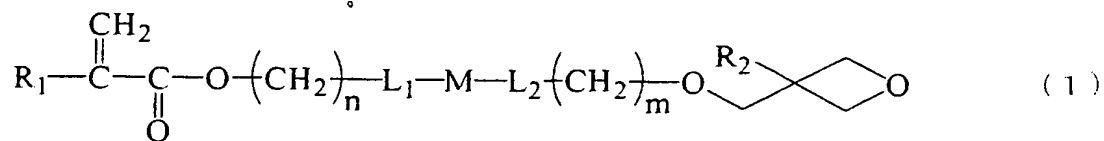
本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、合成が容易で、配向性に優れ、なおかつ配向構造の固定化に優れた側鎖型液晶性高分子物質の原料となるオキセタニル基を有する新規な重合性化合物を見出したものである。

【0009】

すなわち本発明の第1は、下記式(1)で表されるオキセタニル基を有する(

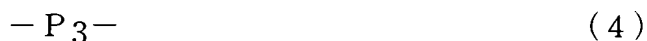
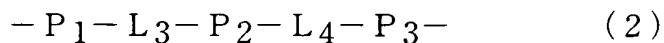
メタ) アクリル化合物に関する。

【化5】



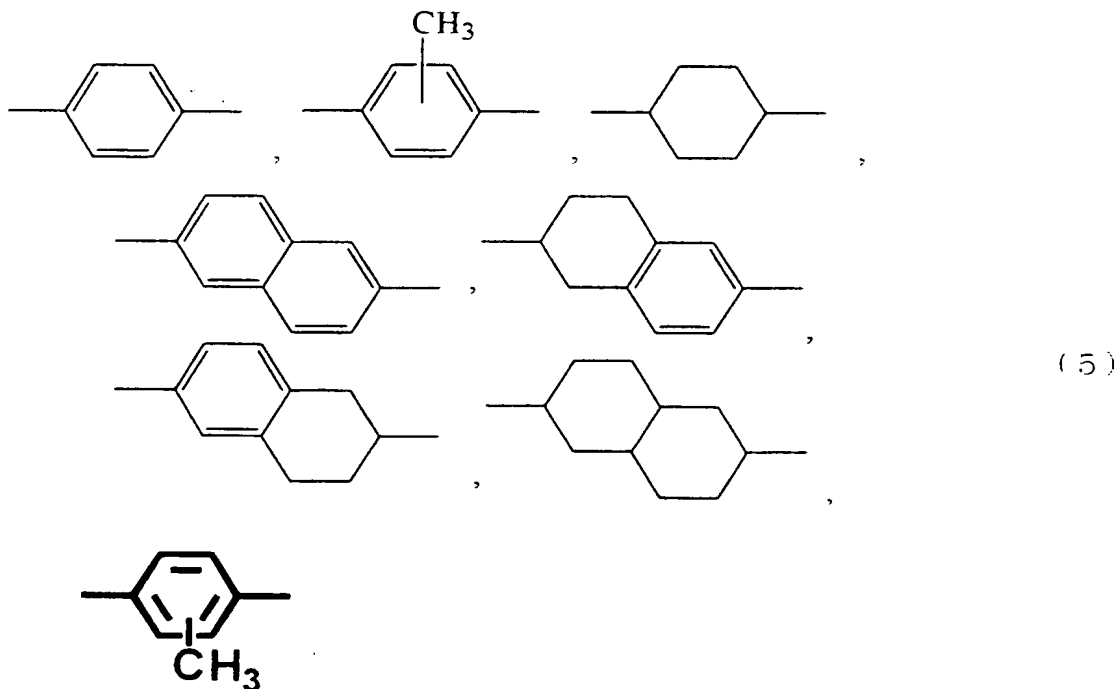
【0010】

(式(1)中、 R_1 は水素またはメチル基を表し、 R_2 は水素、メチル基またはエチル基を表し、 L_1 および L_2 はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、または $-\text{CO}-\text{O}-$ のいずれかを表し、 M は式(2)、式(3)または式(4)を表し、 n および m はそれぞれ0~10の整数を示す。

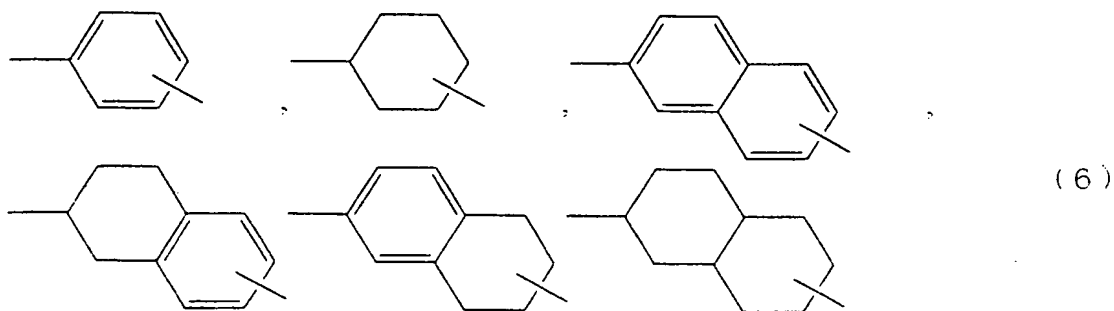


式(2)、式(3)および式(4)中、 P_1 および P_2 はそれぞれ個別に式(5)から選ばれる基を表し、 P_3 は式(6)から選ばれる基を表し、

【化6】



【化7】

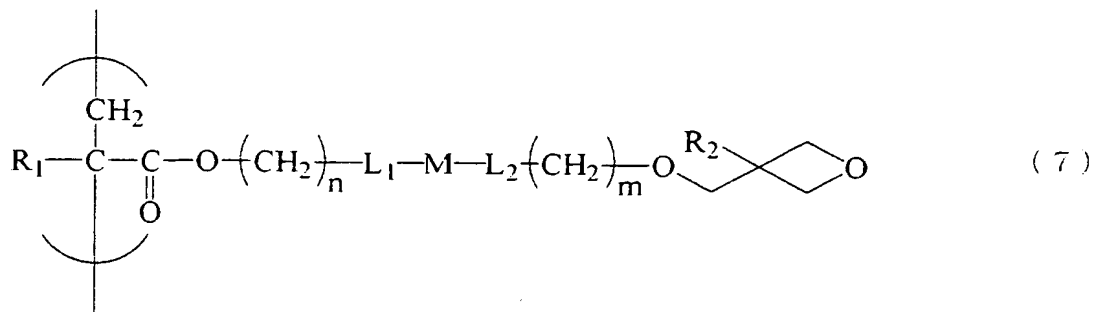


L_3 および L_4 はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ または $-\text{CO}-\text{O}-$ を表す。）

【0011】

本発明の第2は、前記式(1)で表されるオキセタニル基を有する(メタ)アクリル化合物から誘導される式(7)で表されるユニットを含む側鎖型液晶性高分子物質に関する。

【化8】



【0012】

本発明の第3は、前記式(7)で表されるユニットを5～100モル%含むことを特徴とする側鎖型液晶性高分子物質に関する。

本発明の第4は、重量平均分子量が2,000～100,000であることを特徴とする本発明の第2又は第3に記載の側鎖型液晶性高分子物質に関する。

本発明の第5は、本発明の第2から第4のいずれかに記載の側鎖型液晶性高分子物質を少なくとも10質量%以上含むことを特徴とする高分子液晶組成物に関する。

本発明の第6は、光カチオン発生剤および／または熱カチオン発生剤を含むことを特徴とする本発明の第5に記載の高分子液晶組成物に関する。

【0013】

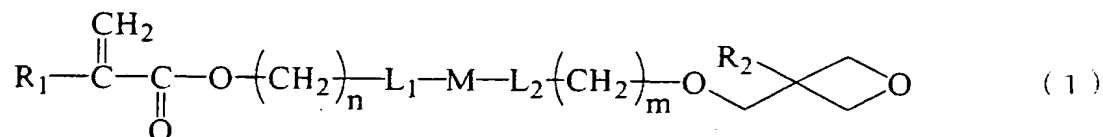
【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

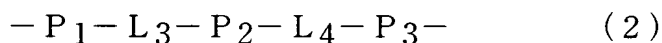
本発明のオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物は、下記式（1）で表されるオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物である。

【0014】

【化9】



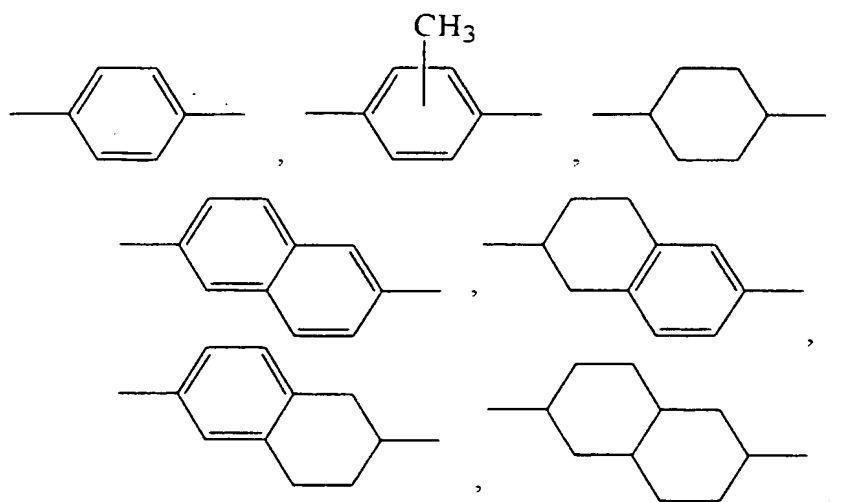
上記式（1）中、 R_1 は水素またはメチル基を表し、 R_2 は水素、メチル基またはエチル基を表し、 L_1 および L_2 はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、または $-\text{CO}-\text{O}-$ のいずれかを表し、 M は式（2）、式（3）または式（4）を表し、 n および m はそれぞれ0～10の整数を示す。



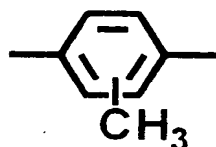
【0015】

式（2）、式（3）および式（4）中、 P_1 および P_2 はそれぞれ個別に式（5）から選ばれる基を表し、 P_3 は式（6）から選ばれる基を表し、 L_3 および L_4 はそれぞれ個別に単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ または $-\text{CO}-\text{O}-$ を表す。

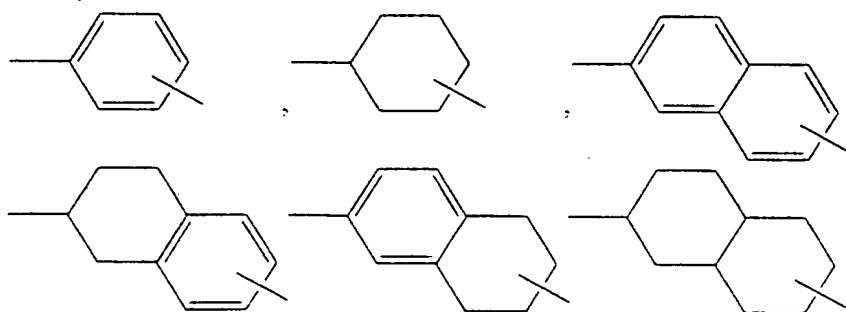
【化 10】



(5)



【化 11】



(6)

【0016】

すなわち、本発明のオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物は、芳香族エステルなどからなるメソゲン部分とそれに結合した炭化水素鎖からなるスペーサー部分と、片末端の反応性オキセタニル基、他方の片末端を（メタ）アクリル基を構成単位として含み、この化合物の（メタ）アクリル基を単独もしくは他の（メタ）アクリル化合物と共重合して得られる高分子物質が液晶性を示すことを特徴とする化合物である。

【0017】

まず各構成単位から説明する。

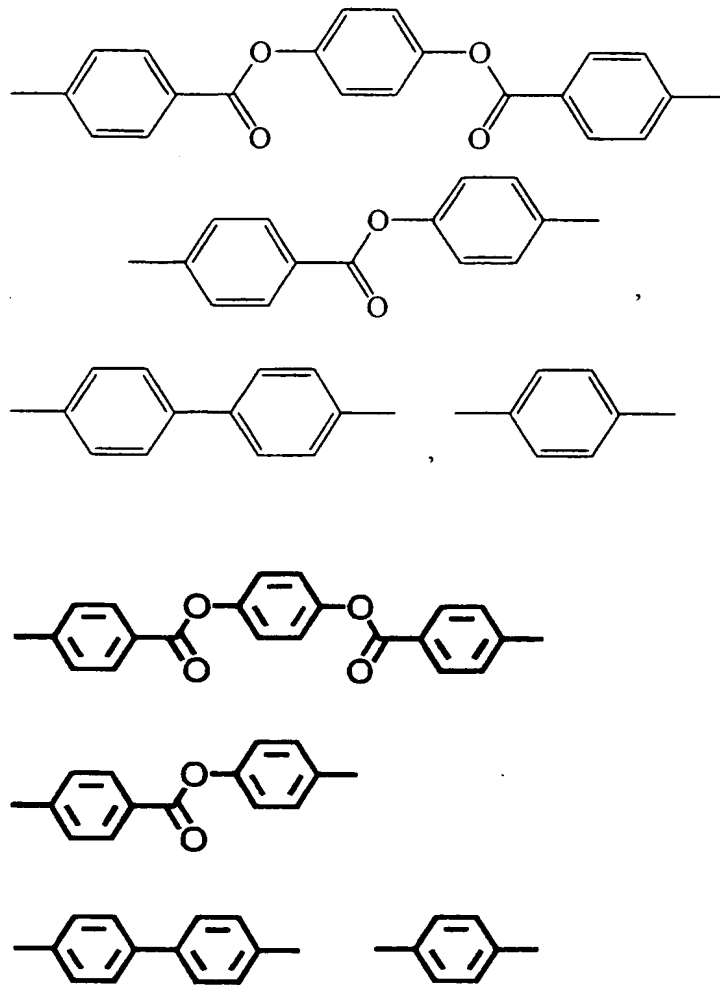
本発明のオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物のメソゲン部分は、式（1）における「 $-L_1-M-L_2-$ 」で表され、さらにMは、「 $-P_1-L_3-P_2-L_4-P_3-$ 」、「 $-P_1-L_3-P_3-$ 」または「 $-P_3-$ 」で表される。当該メソゲン部分は、1個ないし3個の芳香環またはシクロヘキサン環が、直接結合（単結合）、エーテル結合（ $-O-$ ）あるいはエステル結合（ $-CO-O-$ ）を介して、スペーサ部分、オキセタニル基あるいは（メタ）アクリル基と結合した構造を有している。

式（1）において、 L_1 、 L_2 、 L_3 および L_4 は、それぞれ独立に、単結合（ここでは、Lで表される基を介さずに直接両側の基が結合する場合を意味する。）
、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ または $-CO-O-$ のいずれかを表し、 P_1 および P_2 は、それぞれ独立に前記した式（5）から選ばれるいずれかの基を表し、また P_3 は前記した式（6）の中から選ばれるいずれかの基を表す。

【0018】

本発明のオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物のメソゲン部分としては、前記した各種の組み合わせから任意に選択することができるが、下記式で表される構造の基が特に好ましい例として挙げるることができる。

【化12】



【0019】

本発明において、式(1)中の「 $-(CH_2)_n-$ 」および「 $-(CH_2)_m-$ 」で表されるスペーサー部分は、単結合（ここでは、 n または m が0の場合を意味する。）または炭素数が1～10（すなわち、 n または m が1～10）の2価の直鎖状炭化水素基である。目的とする化合物が液晶性を示す場合、メソゲン部分とオキセタニル基部分および（メタ）アクリル基部分がスペーサー部分を介さず直接結合（単結合）していてもよく、エーテル結合（ $-O-$ ）あるいはエステル結合（ $-CO-O-$ ）を介して結合していてもよい。一般に、メソゲン部分と（メタ）アクリル基部分の間のスペーサー部分が、短すぎると液晶性を発現する温度領域が狭くなることがあり、長い場合には、液晶フィルムとした場合の耐熱性に悪影響を及ぼすことがある。これらのことからメソゲン部分と（メタ）アクリル基

部分の間のスペーサー部分の炭素数は通常 1～8、好ましくは 2～6 であることが望ましい。また、メソゲン部分とオキシタニル基部分の間のスペーサー部分は、長すぎると液晶フィルムとした場合の耐熱性に悪影響を及ぼすことがある。そこでメソゲン部分とオキシタニル基部分の間のスペーサー部分の炭素数は通常 0～6、好ましくは 0～4 であることが望ましい。（ここで炭素数 0 とは、メソゲン部分とオキシタニル基部分が直接単結合でつながっている場合を指す）

【0020】

本発明のオキシタニル基を有する（メタ）アクリル化合物の片末端は反応性オキシタニル基であり、他方の片末端は（メタ）アクリル基である。カチオン重合性基であるオキシタニル基と、ラジカル重合性またはアニオン重合性の（メタ）アクリル基の両方を有する 2 官能性のモノマーとすることにより、ラジカル重合またはアニオン重合で（メタ）アクリル基のみを重合することが可能となり、カチオン重合性基であるオキシタニル基を持つ側鎖型液晶性高分子物質を得ることができる。すなわち、重合性反応基としてカチオン以外の条件では反応性が低いオキシタニル基をカチオン重合性基として用いることにより、ラジカル重合もしくはアニオン重合でまず（メタ）アクリル基を重合させて側鎖型液晶性高分子化合物を合成する。側鎖型液晶性高分子化合物は主鎖型液晶性高分子と比べて T_g が低いため配向し易く、容易に低い温度で配向することができる。側鎖型液晶性高分子化合物を配向処理した後、次にカチオンの存在でオキシタニル基を重合（硬化／架橋）させることで、 T_g が上昇し、耐熱性や機械的強度が向上した液晶フィルムを作成することができる。

【0021】

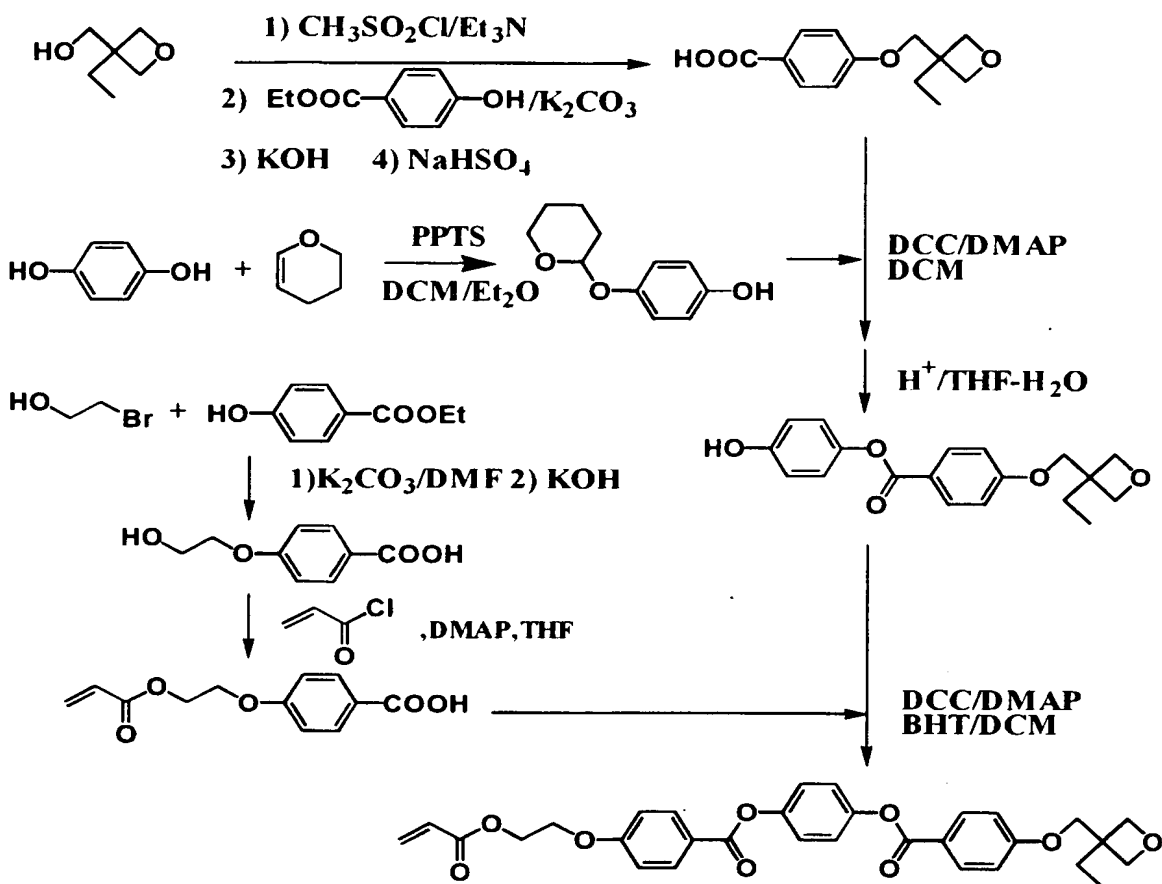
本発明のオキシタニル基を有する（メタ）アクリル化合物の合成法は特に制限されるものではなく、通常の有機化学合成法で用いられる方法を適用することによって合成することができる。

例えば、ウィリアムソンのエーテル合成や、縮合剤を用いたエステル合成などの手段でオキシタニル基を持つ部位と（メタ）アクリル基を持つ部位をつなげることで、オキシタニル基と（メタ）アクリル基の 2 つの反応性官能基を持つオキシタニル基を有する（メタ）アクリル化合物を合成することができる。

具体的一例を挙げれば、次に示す工程により本発明のオキセタニル基を有する(メタ)アクリル化合物を合成することができる。

【0022】

【化13】



【0023】

上記式中、略号はそれぞれ下記を表す。

DCC: 1, 3-ジシクロヘキシルカルボジイミド

DMAP: 4, -ジメチルアミノピリジン

DCM: ジクロロメタン

PPTS: ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸

THF: テトラヒドロフラン

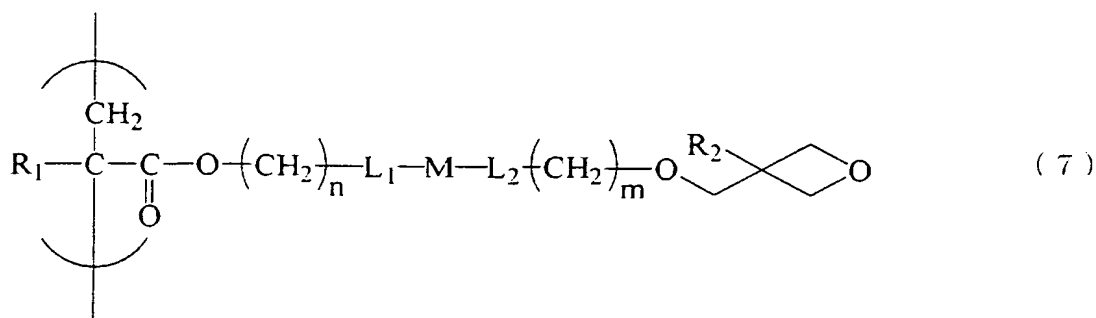
DMF: ジメチルホルムアミド

BHT: 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

【0024】

本発明の側鎖型液晶性高分子物質は、式（１）で表されるオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物から誘導される、下記式（７）で表されるユニットを含む側鎖型液晶性高分子物質である。

【化１４】



【0025】

式（７）で表されるユニットを含む側鎖型液晶性高分子物質は、式（１）で表されるオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物の（メタ）アクリル基部分をラジカル重合またはアニオン重合で単独もしくは他の（メタ）アクリル化合物と共重合することにより容易に合成することができる。重合条件は特に限定されるものではなく、通常の方法を採用することができる。

【0026】

ラジカル重合の例としては、（メタ）アクリル化合物をジメチルホルムアミド（DMF）などの溶媒に溶かし、２，２′-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）や過酸化ベンゾイル（BPO）などを開始剤として、８０～９０℃で数時間反応させる方法が挙げられる。また、液晶相を安定に出現させるために、臭化銅（Ⅰ）／２，２′-ビピリジル系やTEMPO系などを開始剤としたリビングラジカル重合を行い、分子量分布を制御する方法も有効である。これらのラジカル重合は厳密に脱酸素条件で行う必要がある。

【0027】

アニオン重合の例としては、（メタ）アクリル化合物をテトラヒドロフラン（THF）などの溶媒に溶かし、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、グ

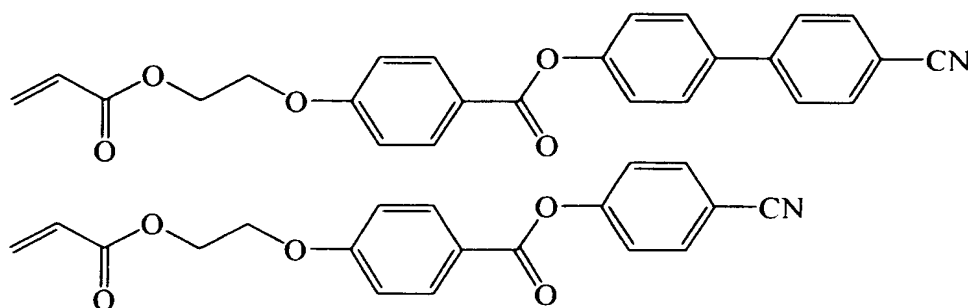
リニヤール試薬などの強塩基を開始剤として、反応させる方法が挙げられる。また、開始剤や反応温度を最適化することでリビングアニオン重合とし、分子量分布を制御することもできる。これらのアニオン重合は、厳密に脱水かつ脱酸素条件で行う必要がある。

【0028】

また、共重合する（メタ）アクリル化合物は特に限定されるものではなく、合成される高分子物質が液晶性を示せば何でもよいが、合成される高分子物質の液晶性を高めるため、メソゲン基を有する（メタ）アクリル化合物が好ましい。具体的には、下記式で示されるような（メタ）アクリル化合物が特に好ましい。

【0029】

【化15】



【0030】

本発明の側鎖型液晶性高分子物質は、式（7）で表されるユニットを5～100モル%含むものが好ましく、10～100モル%含むものが特に好ましい。また本発明の側鎖型液晶性高分子物質は、重量平均分子量が2,000～100,000であるものが好ましく、5,000～50,000のものが特に好ましい。

【0031】

次に、本発明の側鎖型液晶性高分子物質を含む高分子液晶組成物について説明する。

本発明の高分子液晶組成物は、本発明の側鎖型液晶性高分子物質を少なくとも10質量%以上、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上含む高分子液晶組成物である。側鎖型液晶性高分子物質の含有量が10質量%未

満では組成物中に占める重合性基濃度が低くなり、重合後の機械的強度が不十分となるため好ましくない。

【0032】

本発明の高分子液晶組成物においては、本発明の側鎖型液晶性高分子物質の他に液晶性を損なわずに混和し得る種々の化合物を含有することができる。含有することができる化合物としては、オキセタニル基、エポキシ基、ビニルエーテル基などのカチオン重合性官能基を有する化合物、フィルム形成能を有する各種の高分子物質、ネマチック液晶性、コレステリック液晶性あるいはディスコティック液晶性を示す各種の低分子液晶性化合物や高分子液晶性化合物などが挙げられる。また、本発明の高分子液晶組成物にコレステリック液晶性を発現させる目的で、液晶性の有無を問わず各種の光学活性化合物を配合することもできる。

【0033】

本発明の高分子液晶組成物は配向処理された後、オキセタニル基をカチオン重合させて架橋することにより、液晶フィルムの耐熱性が向上する。従って、カチオン重合を容易に速やかに進行させるため、高分子液晶組成物中に、光または熱などの外部刺激でカチオンを発生する光カチオン発生剤または熱カチオン発生剤を含有させておくことが好ましい。また必要によっては各種の増感剤を併用してもよい。

【0034】

光カチオン発生剤とは、適当な波長の光を照射することによりカチオンを発生できる化合物を意味し、有機スルフォニウム塩系、ヨードニウム塩系、フォスフォニウム塩系などを例示することが出来る。これら化合物の対イオンとしては、アンチモネート、フォスフェート、ボレートなどが好ましく用いられる。具体的な化合物としては、 $Ar_3S^+ SbF_6^-$ 、 $Ar_3P^+ BF_4^-$ 、 $Ar_2I^+ PF_6^-$ （ただし、 Ar はフェニル基または置換フェニル基を示す。）などが挙げられる。また、スルホン酸エステル類、トリアジン類、ジアゾメタン類、 β -ケトスルホン、イミノスルホナート、ベンゾインスルホナートなども用いることができる。

【0035】

熱カチオン発生剤とは、適当な温度に加熱されることによりカチオンを発生で

きる化合物であり、例えば、ベンジルスルホニウム塩類、ベンジルアンモニウム塩類、ベンジルピリジニウム塩類、ベンジルホスホニウム塩類、ヒドラジニウム塩類、カルボン酸エステル類、スルホン酸エステル類、アミンイミド類、五塩化アンチモン-塩化アセチル錯体、ジアリールヨードニウム塩-ジベンジルオキシ銅、ハロゲン化ホウ素-三級アミン付加物などを挙げることができる。

【0036】

これらのカチオン発生剤の高分子液晶組成物中への添加量は、用いる側鎖型液晶性高分子物質を構成するメソゲン部分やスペーサー部分の構造や、オキセタニル基当量、液晶の配向条件などにより異なるため一概には言えないが、側鎖型液晶性高分子物質に対し、通常100質量ppm～20質量%、好ましくは1000質量ppm～10質量%、より好ましくは0.2質量%～7質量%、最も好ましくは0.5質量%～5質量%の範囲である。100質量ppmよりも少ない場合には、発生するカチオンの量が十分でなく重合が進行しないおそれがあり、また20質量%よりも多い場合には、液晶フィルム中に残存するカチオン発生剤の分解残存物等が多くなり耐光性などが悪化するおそれがあるため好ましくない。

【0037】

【発明の効果】

本発明のオキセタニル基を有する（メタ）アクリル化合物から、ラジカル重合またはアニオン重合で容易に側鎖型液晶性高分子物質が得られ、この側鎖型液晶性高分子物質は低い温度で容易に配向させることができ、次にカチオン重合によりオキセタニル基を重合させることにより架橋が起こり、配向が固定化した耐熱性に優れた液晶フィルムが得られる。

【0038】

【実施例】

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例で用いた各分析方法は以下の通りである。

(1) ^1H -NMRの測定

化合物を重水素化クロロホルムに溶解し、400MHzの ^1H -NMR（日本

電子社製 JNM-GX400) で測定した。

(2) GPC の測定

化合物をテトラヒドロフランに溶解し、東ソー社製 8020GPC システムで、TSK-GEL SuperH1000、SuperH2000、SuperH3000、SuperH4000 を直列につなぎ、溶出液としてテトラヒドロフランを用いて測定した。分子量の較正にはポリスチレンスタンダードを用いた。

(3) 相挙動の観察

相挙動はメトラー社製ホットステージ上で、試料を加熱しつつ、オリンパス光学社製 BH2 偏光顕微鏡で観察した。

相転移温度は、Perkin-Elmer 社製示差走査熱量計 DSC7 により測定した。

(4) 液晶フィルムのパラメータ測定

ネマチック配向のリタレーション測定は、大塚電子社製の KOBRA を用いた。

【0039】

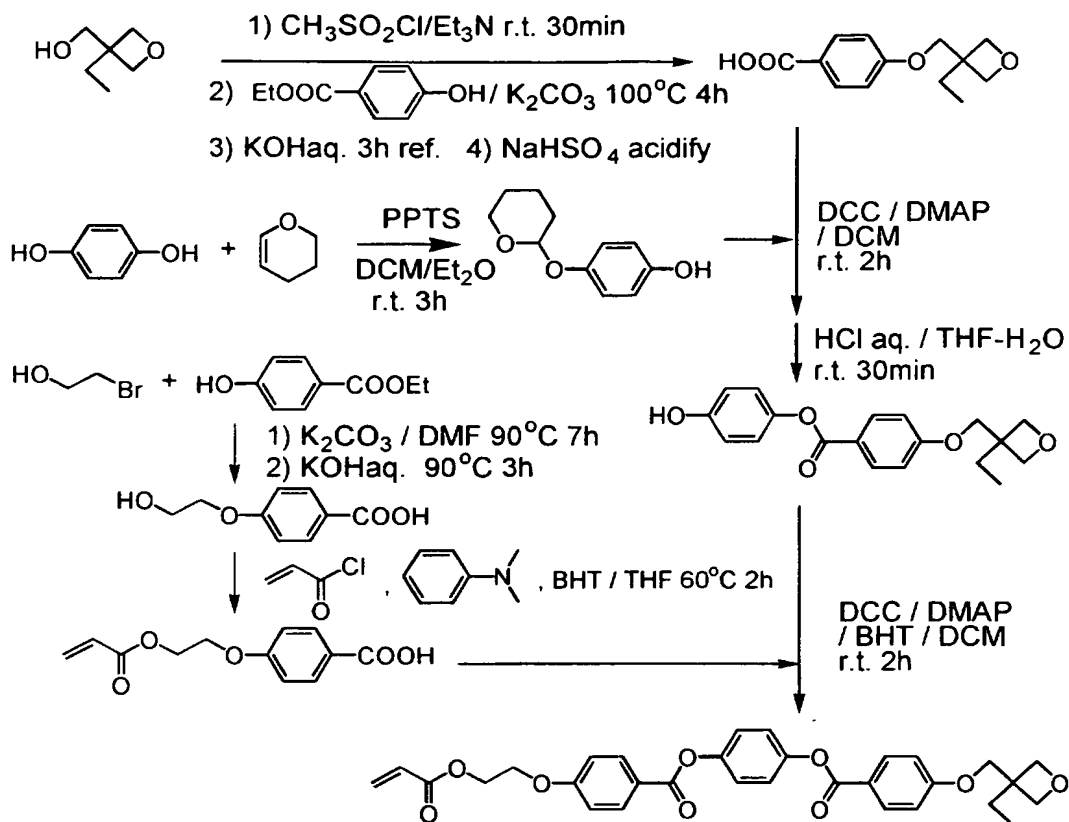
[実施例 1]

スキーム 1 に従い、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン (東亜合成社製、商品名 OXT-101) を原料として、オキシタニル基を持つアクリル化合物 1 を合成した。

アクリル化合物 1 の ^1H -NMR スペクトルを図 1 に示す。なお、図中の \times は不純物のピークを表す。

【0040】

【化 1 6】



スキーム1

【 0 0 4 1 】

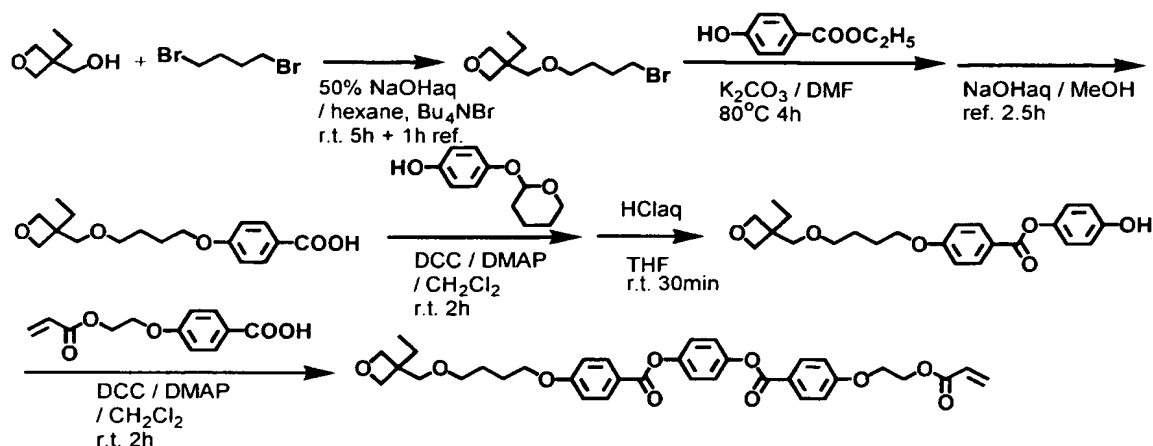
[实施例 2]

スキーム 2 に従い、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン（東亜合成社製、商品名 OXT-101）を原料として、オキシタニル基を有するアクリル化合物 2 を合成した。

アクリル化合物 2 の¹H-NMR スペクトルを図 2 に示す。

【 0 0 4 2 】

【化 17】



スキーム2

【0043】

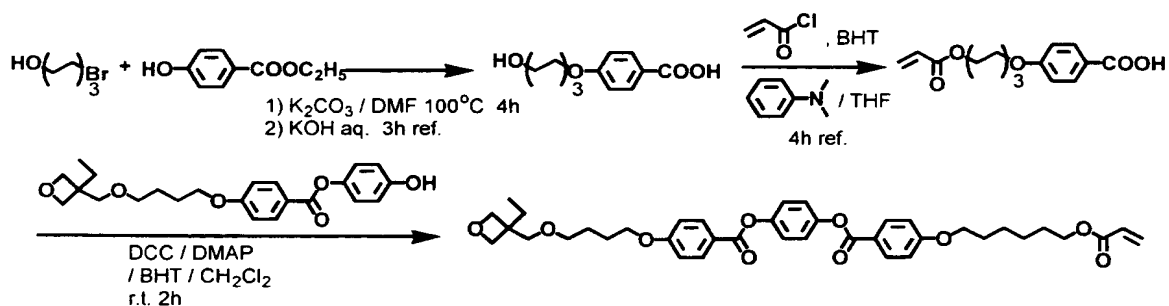
[実施例 3]

スキーム 3 に従い、オキセタニル基を有するアクリル化合物 3 を合成した。

アクリル化合物 3 の¹H-NMR スペクトルを図 3 に示す。

【0044】

【化 18】



スキーム3

【0045】

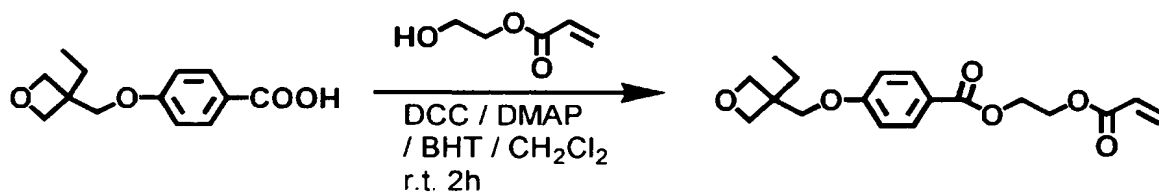
[実施例 4]

スキーム 4 に従い、オキセタニル基を有するアクリル化合物 4 を合成した。

アクリル化合物 4 の¹H-NMR スペクトルを図 4 に示す。

【0046】

【化19】



スキーム4

【0047】

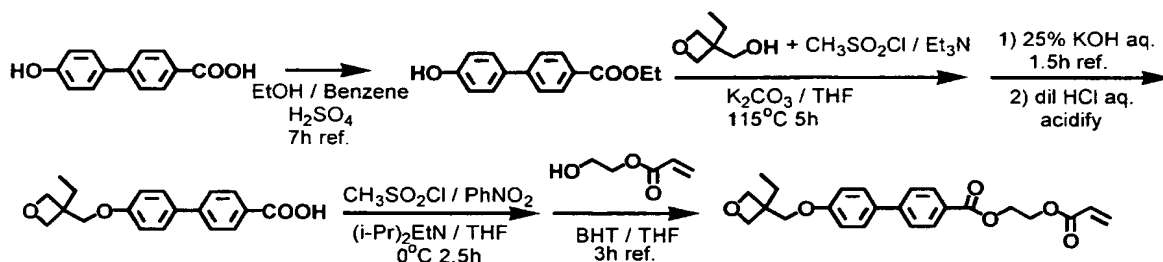
[実施例5]

スキーム5に従い、オキセタニル基を有するアクリル化合物5を合成した。

アクリル化合物5の¹H-NMRスペクトルを図5に示す。

【0048】

【化20】



スキーム5

【0049】

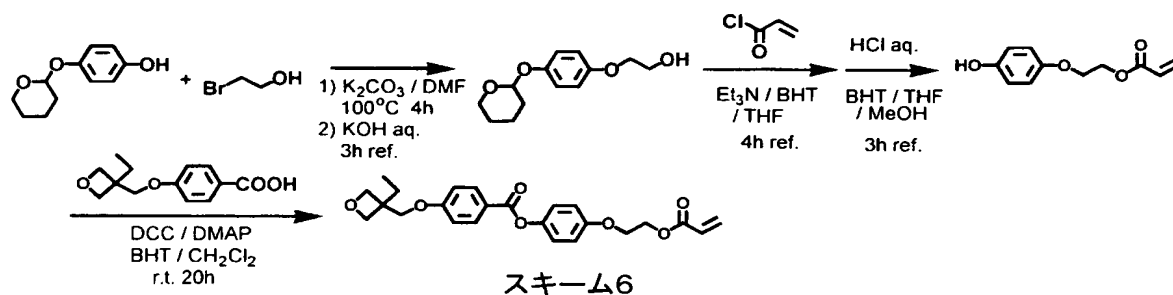
[実施例6]

スキーム6に従い、オキセタニル基を有するアクリル化合物6を合成した。

アクリル化合物6の¹H-NMRスペクトルを図6に示す。

【0050】

【化 2 1】



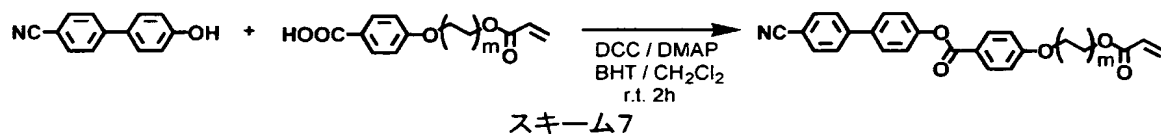
【0051】

[参考例 1]

スキーム 7 に従い、オキセタニル基を持たないアクリル化合物 7 (式中の $m=1$) および 8 (式中の $m=3$) を合成した。アクリル化合物 7 および 8 のそれぞれの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 7 および図 8 に示す。

【0052】

【化 2 2】



【0053】

[実施例 7]

オキセタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレートの合成

実施例 1～6 および参考例 1 で合成したアクリルモノマー (アクリル化合物 1～8) を使って、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤、DMF を溶媒として、窒素下、90℃、6 時間、ラジカル重合を行い、メタノールに再沈して精製することで、オキセタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 1～12 を合成した。

【0054】

[参考例 2]

オキセタニル基を持たない側鎖型液晶性ポリアクリレートの合成

実施例 7 と同様の手法で、参考例 1 で合成したアクリルモノマー 7 および 8 か

ら、オキセタニル基を持たない側鎖型液晶性ポリアクリレート 13 および 14 を合成した。

【0055】

表 1 に、合成した側鎖型液晶性ポリアクリレートの組成、分子量、T_g、相挙動を示す。なお、表 1 中、相挙動において、S_mはスメクチック相、N_mはネマチック相、I_{so}はアイソトロピック相を示す。左が低温側で、高温側が S_mや N_mとなっているものは、アイソトロピックに転移する温度が 250℃以上だったものを表す。

図 9 および図 10 に、側鎖型液晶性ポリアクリレート 3 および 14 の¹H-NMR スペクトルを示す。

【0056】

【表 1】

ポリマー 番号	モノマー単位（モル比，十分率）								重量平均 分子量	T _g (°C)	相挙動
	1	2	3	4	5	6	7	8			
1	10								39,600	81	Sm-170°C-Nm
2	5						5		21,500	78	Sm-152°C-Nm
3	2						8		9,700	81	Sm-138°C-Nm
4	1						9		9,500	79	Sm-109°C-Nm
5		2					8		21,400	71	Sm
6		2						8	6,100	61	Sm-213°C-Nm
7			2				8		5,500	56	Sm-140°C-Nm
8			2				4	4	5,500	60	Sm
9			2					8	5,600	63	Sm
10				5			5		4,900	66	Sm
11					5		5		5,200	66	Sm-123°C-Nm
12						5	5		9,500	74	Sm-144°C-Iso
13							10		6,600	74	Nm
14							5	5	7,900	59	Sm-128°C-Nm

【0057】

[実施例 8]

オキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 4 を用いた液晶フィルムの作成

実施例 7 で合成したオキシタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート 4 の 1.0 g を、9 ml のシクロヘキサンに溶かし、暗所でトリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート 50 % プロピレンカーボネート溶液（アルドリッチ社製試薬）0.05 g を加えた後、孔径 0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分をろ過して液晶性組成物の溶液を調製した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み 50 μm のポリエチレンナフタレートフィルムテオネックス Q-51（帝人社製）上にスピンコート法を用いて塗布し、塗布後 60℃ のホットプレート上で乾燥させた。得られたポリエチレンナフタレートフィルム上の液晶性組成物層を 150℃ に加熱しながら、空気雰囲気下、高圧水銀ランプにより積算照射量 450 mJ/cm^2 の紫外線を照射した後、冷却して硬化した液晶性組成物層を得た。

【0058】

基板として用いたポリエチレンテレフタレートフィルムは大きな複屈折を持ち光学用フィルムとして好ましくないため、得られたフィルムを紫外線硬化型接着剤 UV-1394（東亜合成社製）を介して、トリアセチルセルロース（TAC）フィルムに転写し光学フィルムを得た。すなわち、ポリエチレンナフタレートフィルム上の硬化した液晶性組成物層の上に、UV-1394 を 5 μm 厚となるように塗布し、TAC フィルムでラミネートして、TAC フィルム側から 400 mJ/cm^2 の紫外線を照射して接着剤を硬化させた後、ポリエチレンナフタレートフィルムを剥離した。

【0059】

得られた光学フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどが無いモノドメインの均一なネマチック液晶配向が観察され、そのリタデーションは 115 nm であった。さらに光学フィルムの液晶性組成物部分のみをかきとり、DSC を用いてガラス転移点を測定したところ、 T_g は 95℃ であった。

またフィルムの液晶性組成物層表面の鉛筆硬度は2H程度となり、十分に強固な膜が得られた。このように、側鎖型液晶性ポリアクリレート4を用いることで、良好な液晶配向性を有し、液晶配向固定化後の熱安定性と強度に優れたフィルムが作成できることがわかった。

【0060】

[参考例3]

側鎖型液晶性ポリアクリレート13を用いた液晶フィルムの作成

参考例2で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート13の1gを9mlのシクロヘキサンに溶かし、孔径0.45 μ mのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分をろ過して液晶性組成物の溶液を調整した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み50 μ mのポリエチレンナフタレートフィルムテオネックスQ-51（帝人社製品）上にスピンコート法を用いて塗布し、塗布後60℃のホットプレート上で乾燥させた。得られたポリエチレンナフタレートフィルム上の液晶性組成物層を150℃で5分間加熱し、室温まで急冷することで液晶性組成物層を得た。

【0061】

基板として用いたポリエチレンテレフタレートフィルムは大きな複屈折を持ち光学用フィルムとして好ましくないため、得られたフィルムを紫外線硬化型接着剤UV-1394（東亜合成社製）を介して、TACフィルムに転写し光学フィルムを得た。すなわち、ポリエチレンナフタレートフィルム上の硬化した液晶性組成物層の上に、UV-1394を5 μ m厚となるように塗布し、TACフィルムでラミネートして、TACフィルム側から400mJ/cm²の紫外線光を照射して接着剤を硬化させた後、ポリエチレンナフタレートフィルムを剥離した。

【0062】

得られた光学フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどが無いモノドメインの均一なネマチック液晶配向が観察され、そのリタデーションは100nmであった。しかし、光学フィルムの液晶性組成物部分のみをかきとり、DSCを用いてガラス転移点を測定したところ、T_gは80℃と低く、またフィルムの液晶性組成物層表面の鉛筆硬度はB程度と光学フィルムとして用

いるには軟らかいものだった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で得られたアクリル化合物 1 の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 2】

実施例 2 で得られたアクリル化合物 2 の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 3】

実施例 3 で得られたアクリル化合物 3 の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 4】

実施例 4 で得られたアクリル化合物 4 の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 5】

実施例 5 で得られたアクリル化合物 5 の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 6】

実施例 6 で得られたアクリル化合物 6 の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 7】

参考例 1 で得られたアクリル化合物 7 の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 8】

参考例 1 で得られたアクリル化合物 8 の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【図 9】

実施例 7 で得られた側鎖型液晶性ポリアクリレート 3 の ^1H -NMR スペクトルを示す。

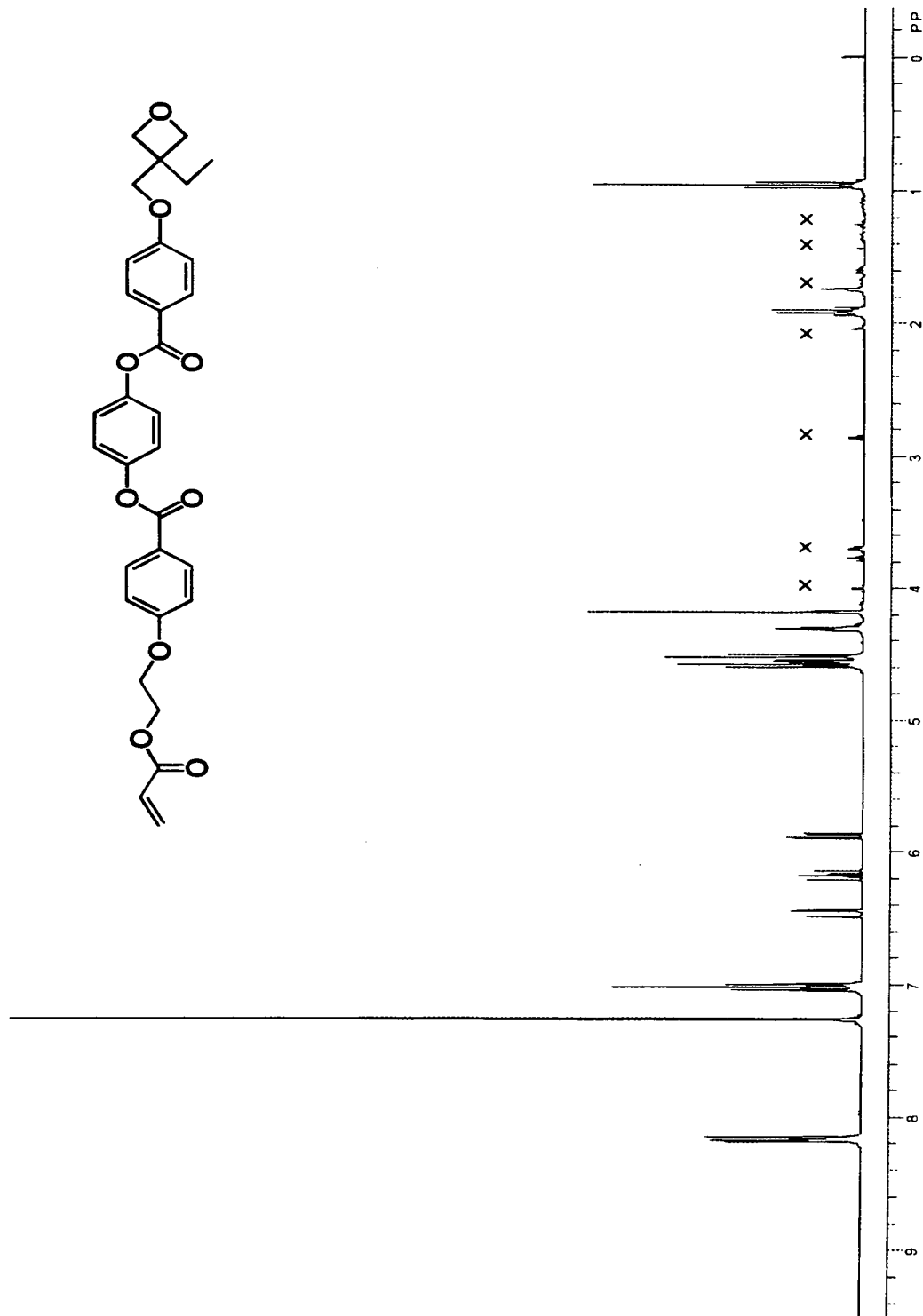
【図 10】

参考例 2 で得られた側鎖型液晶性ポリアクリレート 14 の ^1H -NMR スペクトルを示す。

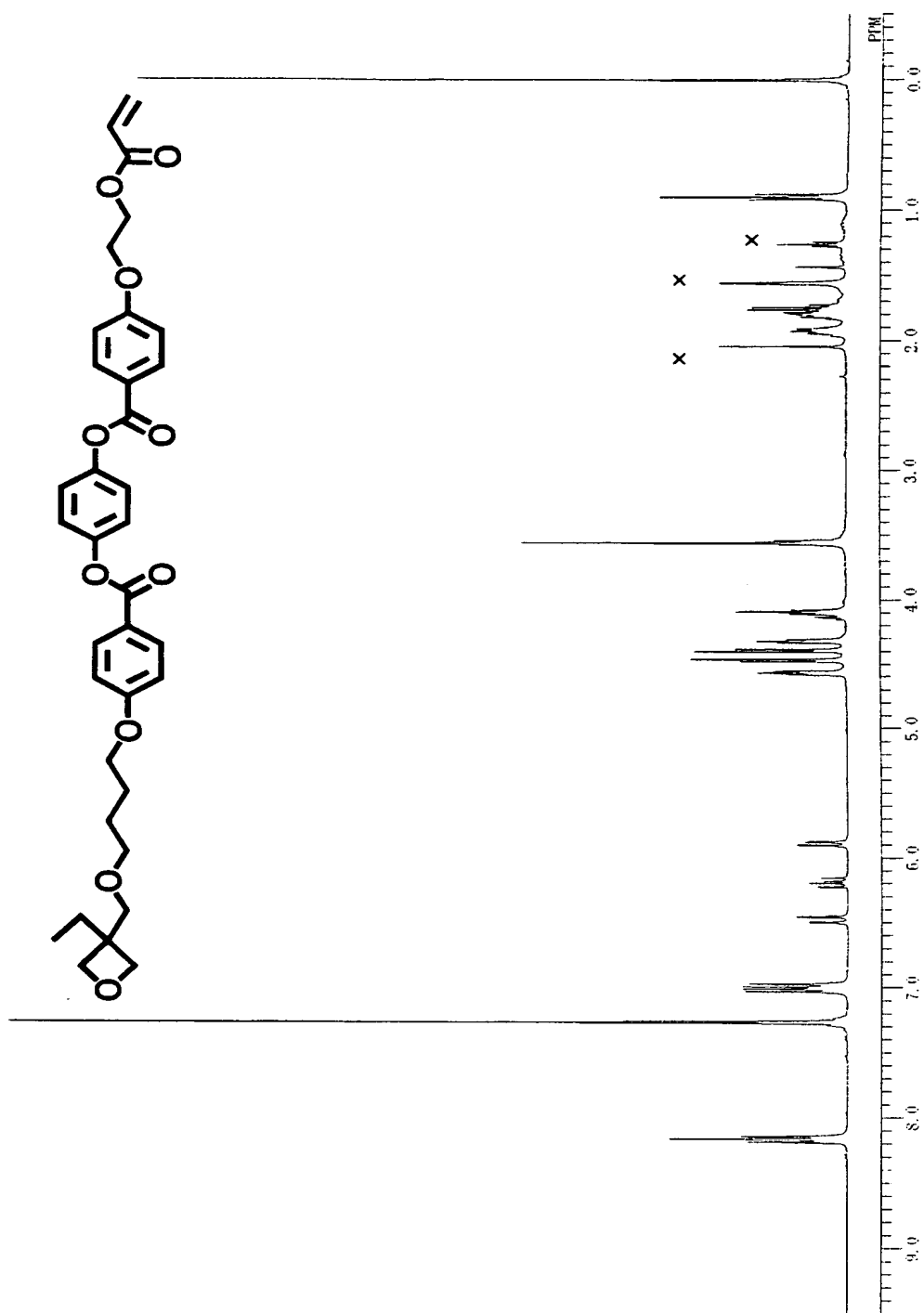
【書類名】

図面

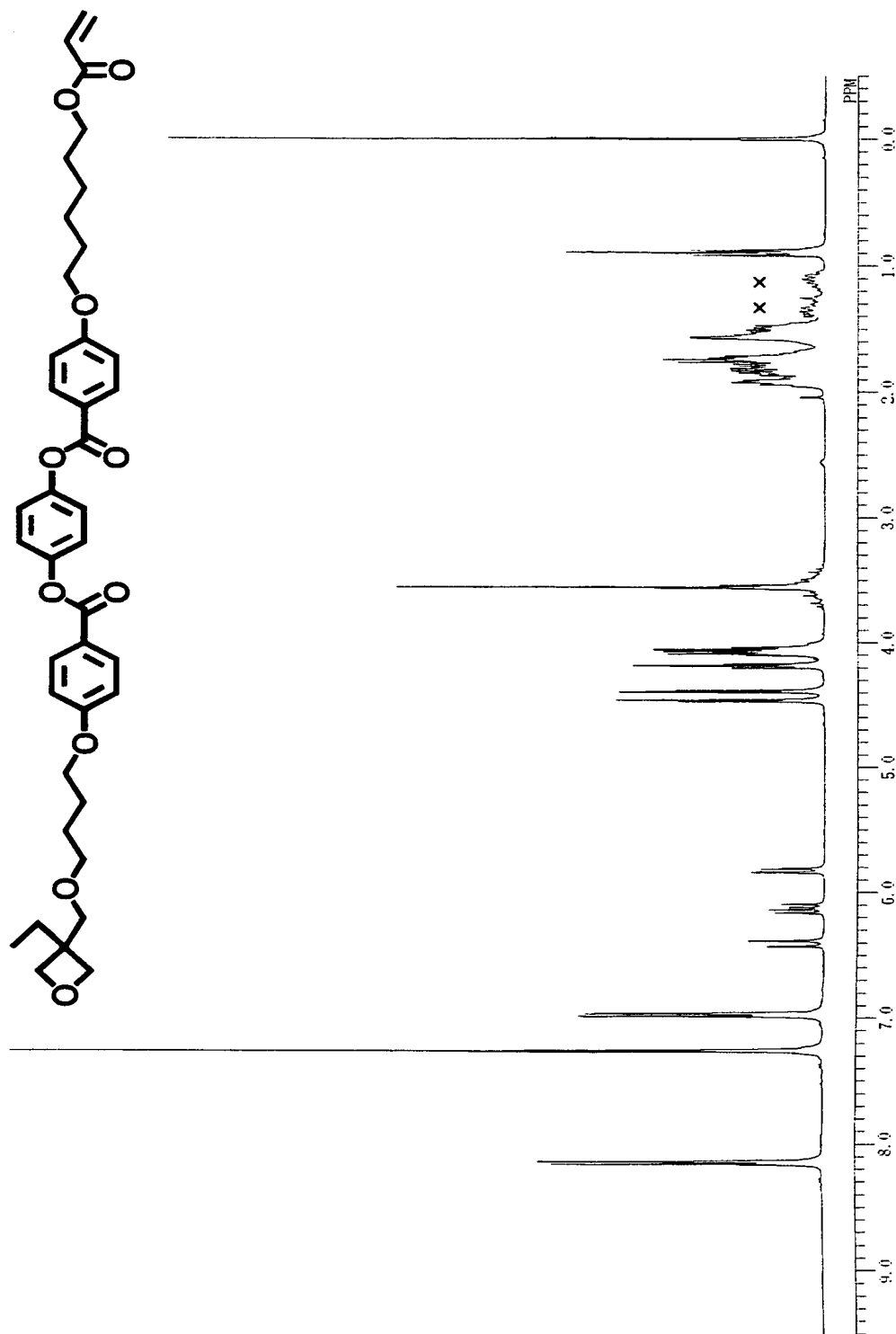
【図 1】



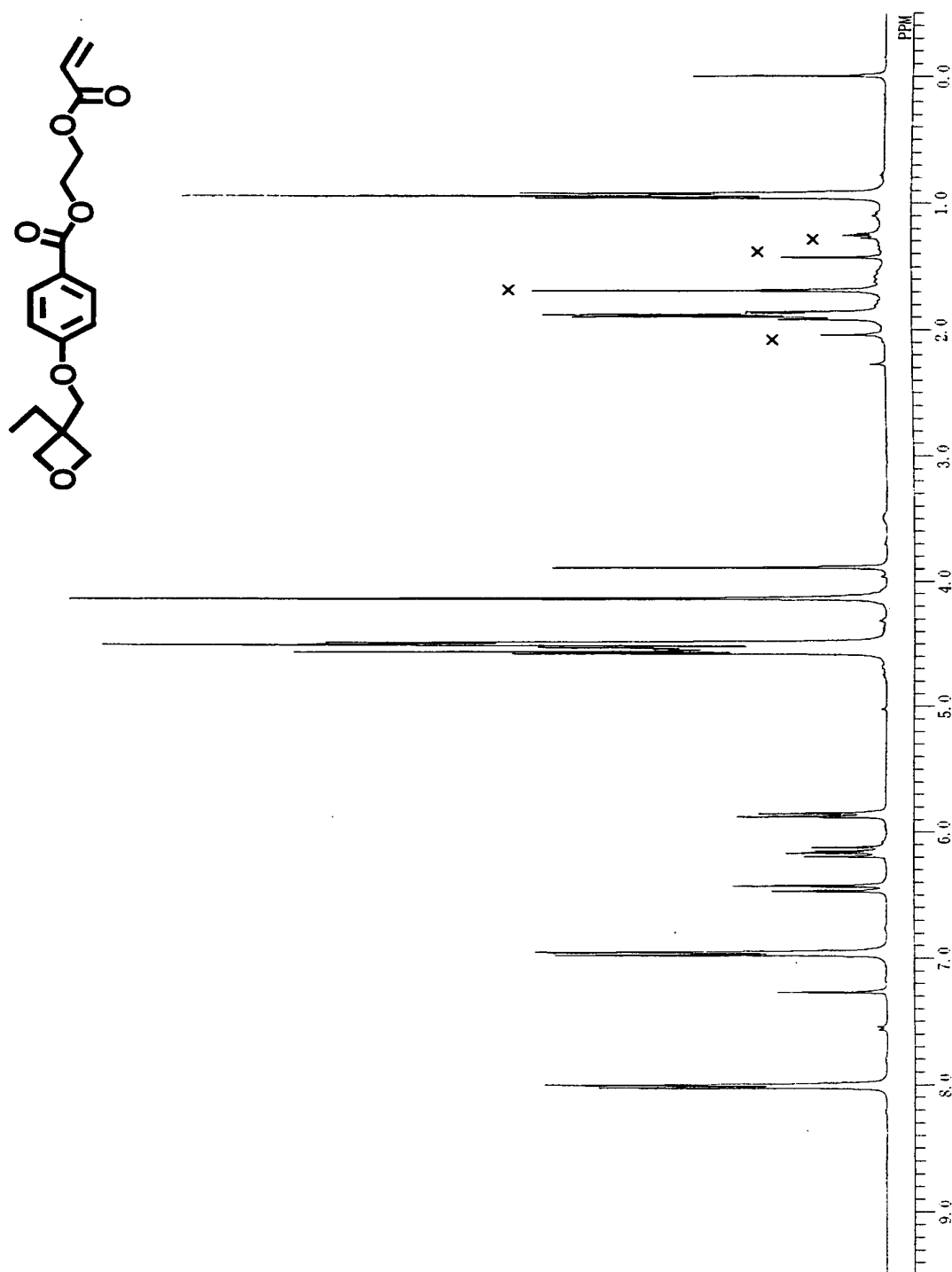
【図 2】



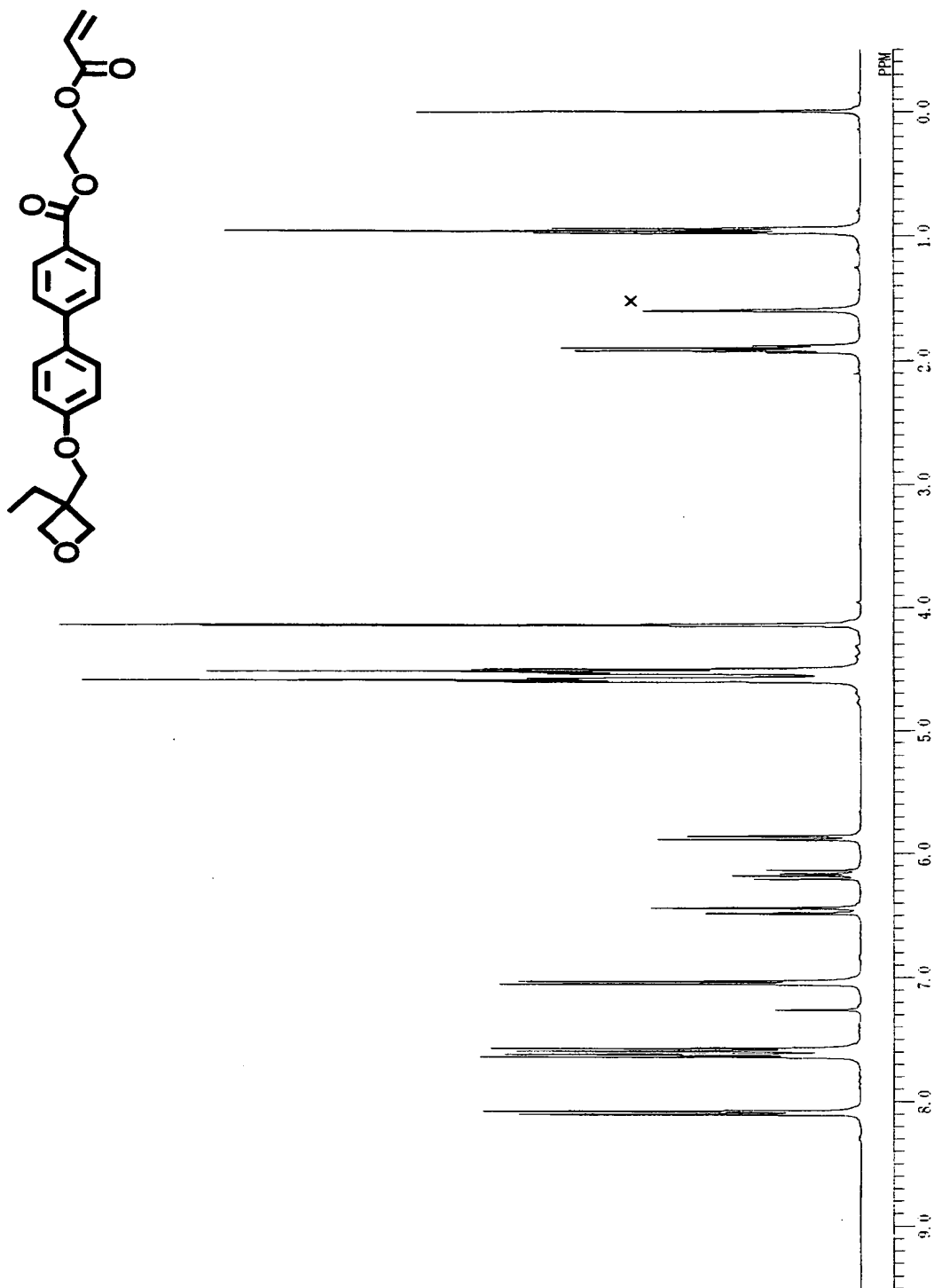
【図 3】



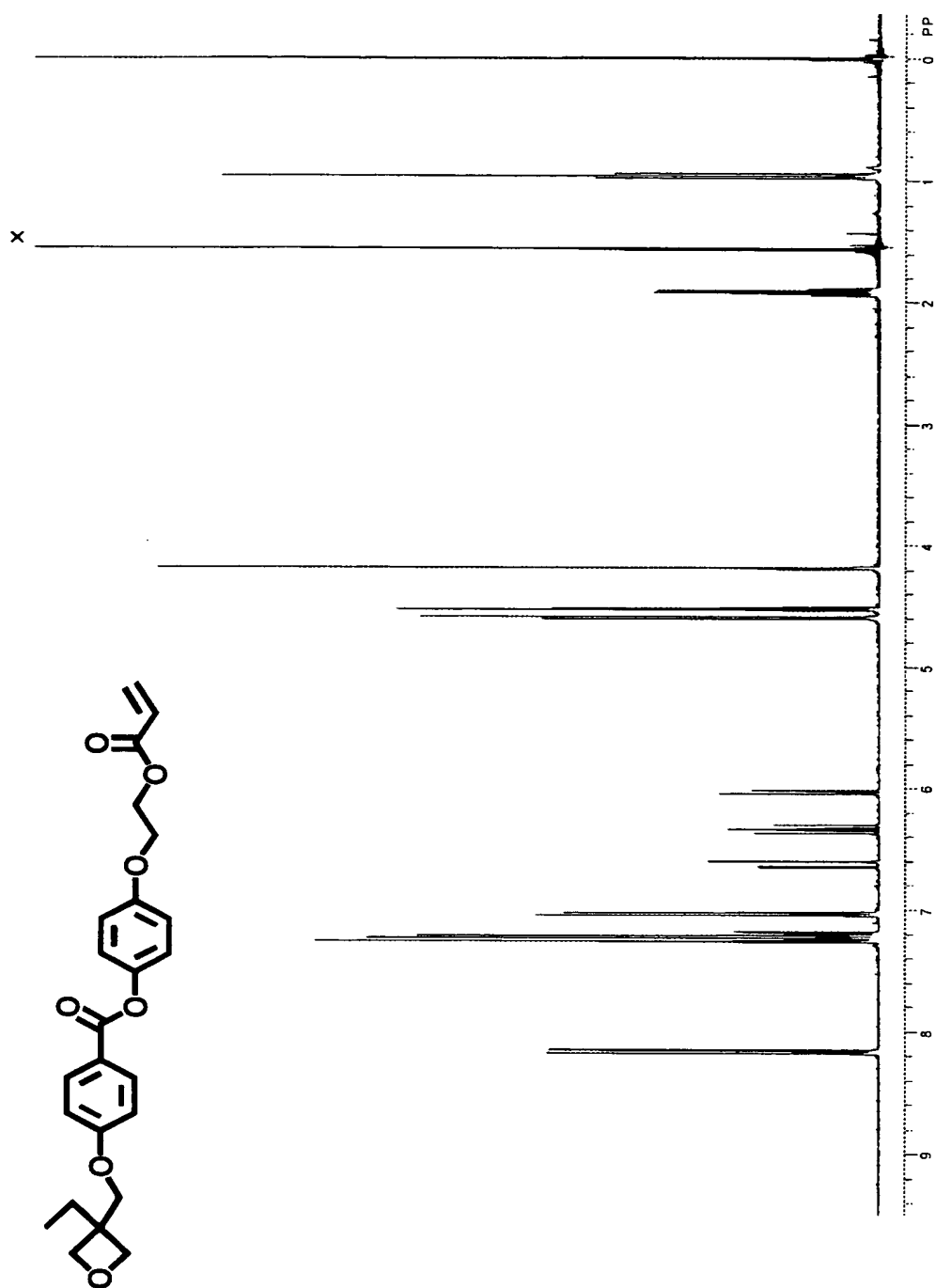
【図 4】



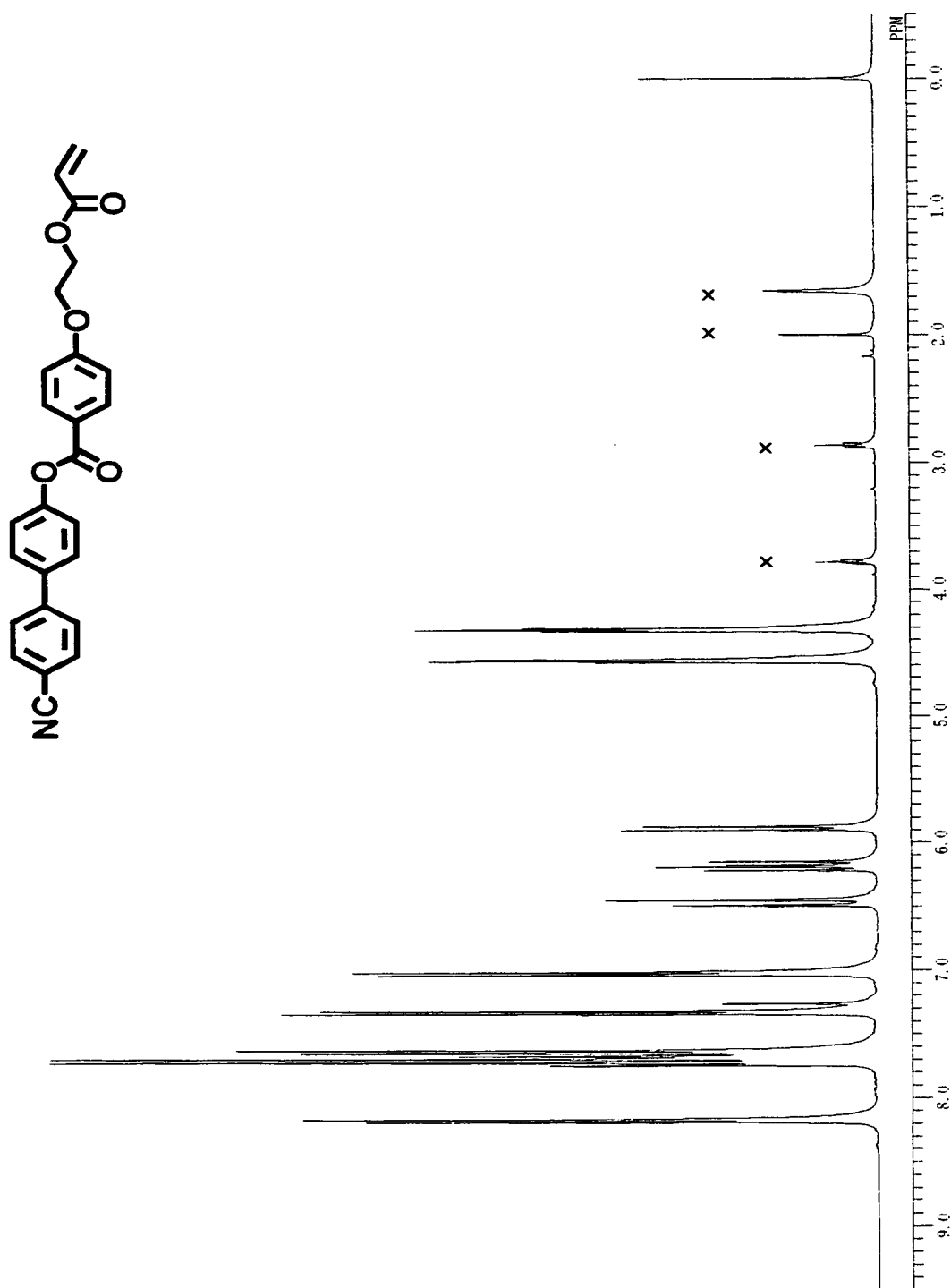
【図 5】



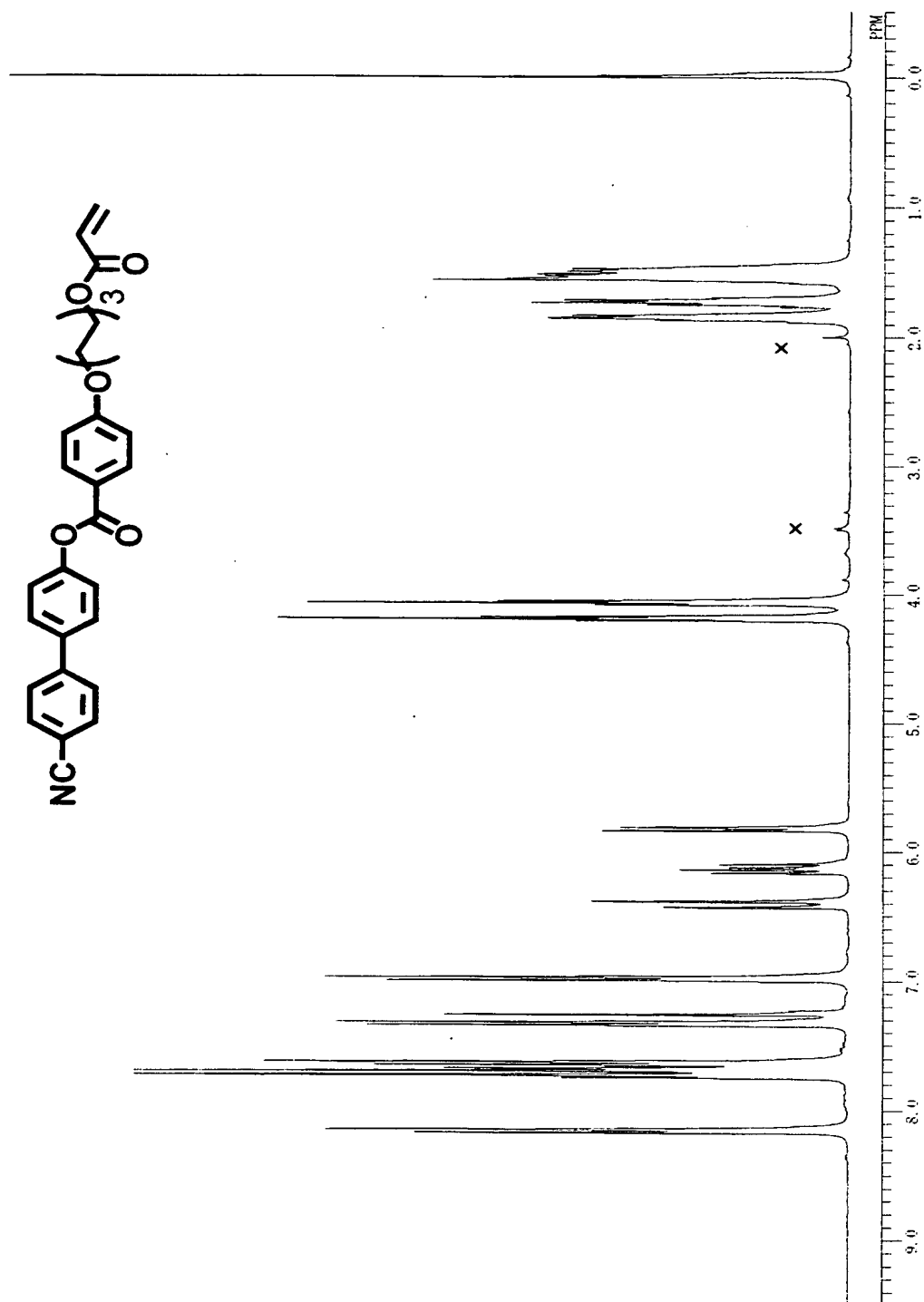
【図 6】



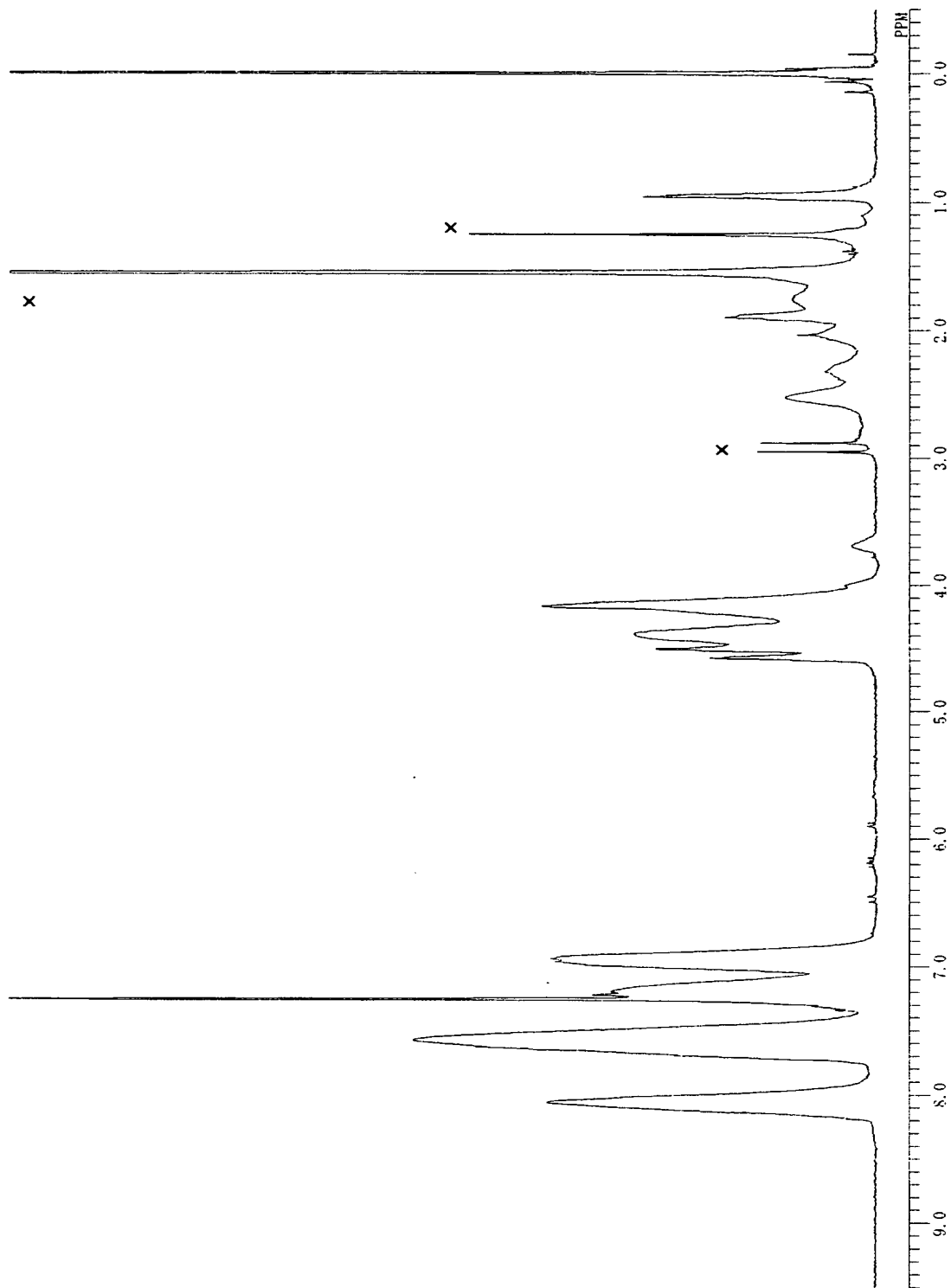
【図 7】



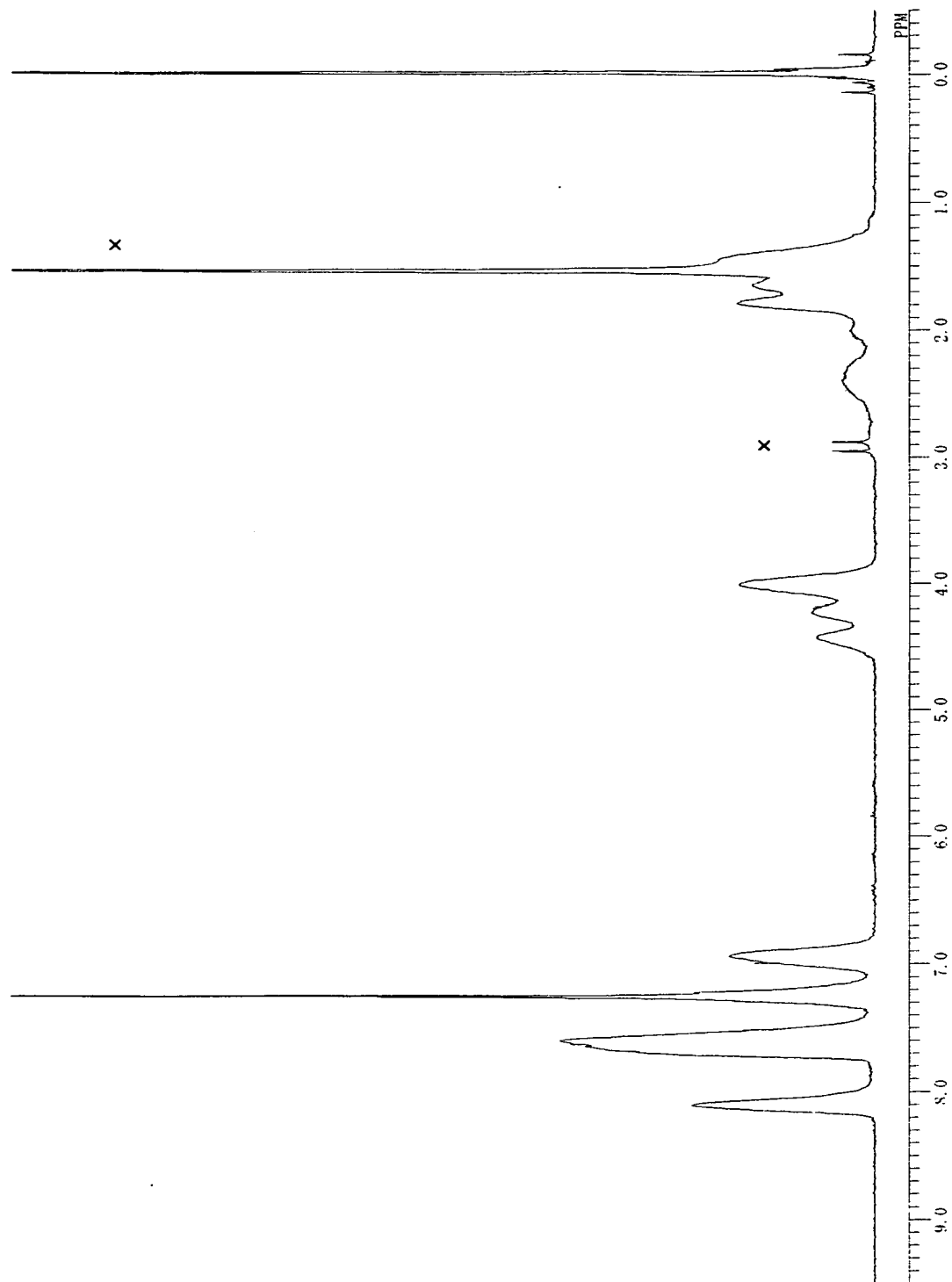
【図 8】



【図 9】



【図 10】



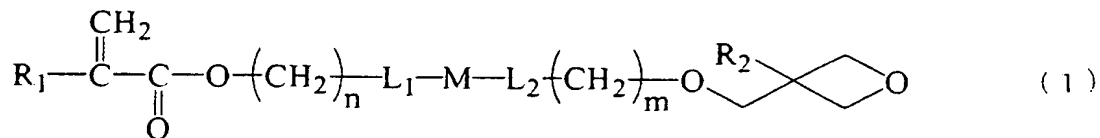
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液晶配向構造の固定化の際の反応性に優れた反応性基を有する側鎖型液晶性高分子物質の原料に適した新規化合物を提供する。

【解決手段】 式(1)で表されるオキセタニル基を有する(メタ)アクリル化合物。

【化1】



(式(1)中、 R_1 は水素またはメチル基を表し、 R_2 は水素、メチル基またはエチル基を表し、 $-\text{L}_1-\text{M}-\text{L}_2-$ はメソゲン部分を表し、 n および m はそれぞれ0～10の整数を示す。)

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 2 8 9 2 2 6

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 4 4]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 2 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号

氏 名

新日本石油株式会社